

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-62297

(43)公開日 平成7年(1995)3月7日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 183/08	P M V			
5/00	P P G			
5/08	P P Z			
C 0 9 K 3/00	1 1 2 F			
3/18	1 0 4			

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-234246

(22)出願日 平成5年(1993)8月26日

(71)出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会  
社

東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号

(72)発明者 小林 秀樹

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ  
コーニング・シリコン株式会社研究開発  
本部内

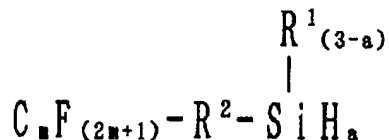
(54)【発明の名称】 表面処理組成物

(57)【要約】

【目的】 基材表面で速やかに硬化して、基材表面に優れた撥水性、撥油性および防汚性を有する被膜を形成することができる表面処理組成物を提供する。

【構成】 (A)一般式：

【化1】



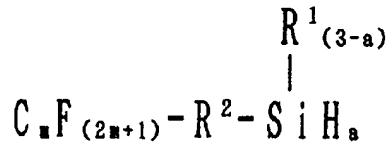
(式中、R<sup>1</sup>はアルケニル基を除く一価炭化水素基であり、R<sup>2</sup>は二価有機基であり、aは2または3であり、mは4～12の整数である。)で表される含フッ素有機ケイ素化合物またはその部分加水分解縮合物および触媒量の(B)縮合反応用触媒からなる表面処理組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)一般式：

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>はアルケニル基を除く一価炭化水素基であり、R<sup>2</sup>は二価有機基であり、aは2または3であり、mは4～12の整数である。)で表される含フッ素有機ケイ素化合物またはその部分加水分解縮合物および触媒量の(B)縮合反応用触媒からなる表面処理組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は表面処理組成物に関し、詳しくは、基材表面で速やかに硬化して、基材表面に優れた撥水性、撥油性および防汚性を有する被膜を形成することができる表面処理組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】含フッ素有機ケイ素化合物を主剤とする表面処理組成物により、基材表面に撥水性、撥油性および防汚性を付与することは既に周知の技術である。このような表面処理組成物としては、例えば、パーフルオロアルキル基含有シランもしくはその部分加水分解縮合物とシラン化合物からなる表面処理組成物(特開昭58-172245号公報参照)、含フッ素有機ケイ素化合物またはその部分加水分解縮合物と有機過酸化物からなる表面処理組成物(特開平2-55781号公報参照)、パーフルオロアルキル基含有シランからなる表面処理組成物(特開平2-138286号公報、特開平2-311485号公報および特開平3-77892号公報参照)が提案されている。

【0003】しかし、特開昭58-172245号により提案された表面処理組成物は、ケイ素原子結合アルコキシ基のみの加水分解縮合反応により硬化するため、基材表面での硬化性が劣り、また基材表面に形成された被膜の撥水性、撥油性および防汚性が劣っているという問題があった。また、特開平2-55781号により提案された表面処理組成物は、基材表面の形成された被膜の耐久力が劣っているという問題があった。さらに、特開平2-138286号、特開平2-311485号および特開平3-77892号により提案された表面処理組成物は、基材表面を処理する際にハロゲン化水素を副生成するため、その適用分野が限定されるという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、上記問題を解決するため鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0005】すなわち、本発明の目的は、基材表面で速

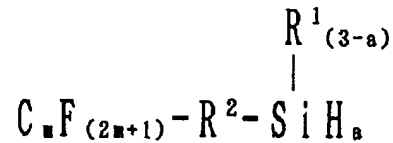
2

やかに硬化して、基材表面に優れた撥水性、撥油性および防汚性を有する被膜を形成することができる表面処理組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段およびその作用】本発明は、(A)一般式：

【化2】

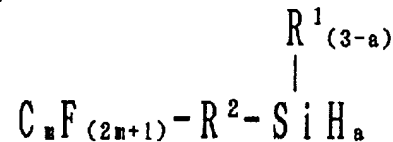


(式中、R<sup>1</sup>はアルケニル基を除く一価炭化水素基であり、R<sup>2</sup>は二価有機基であり、aは2または3であり、mは4～12の整数である。)で表される含フッ素有機ケイ素化合物またはその部分加水分解縮合物および触媒量の(B)縮合反応用触媒からなる表面処理組成物に関する。

【0007】本発明の表面処理組成物について詳細に説明する。

【0008】(A)含フッ素有機ケイ素化合物は本組成物の主剤であり、一般式：

【化3】



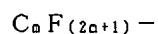
で表される。上式中、R<sup>1</sup>はアルケニル基を除く一価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基が例示され、好ましくはメチル基、フェニル基である。また、上式中、R<sup>2</sup>は二価有機基であり、具体的には、エチレン基、メチルメチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基；メチレンオキシエチレン基、メチレンオキシプロピレン基、エチレンオキシプロピレン基等のアルキレンオキシアルキレン基；フェニレンエチレン基、フェニレンプロピレン基、フェニレンブチレン基等のアリーレンアルキレン基；フェニレンオキシエチレン基、フェニレンオキシプロピレン基等のアリーレンオキシアルキレン基が例示され、好ましくはエチレン基およびプロピレン基である。

【0009】また、上式中、aは2または3であり、aが2のとき、(A)成分は含フッ素有機基を含有するジハイドロジェンシランであり、aが3のとき、(A)成分は含フッ素有機基を含有するトリハイドロジェンシランである。また、上式中、mは4～12の整数であり、好ましくは4、6、8、12である。これは、mが4未満で

## 3

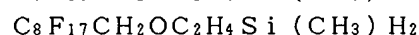
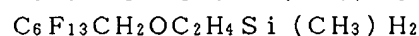
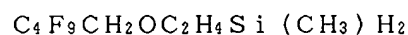
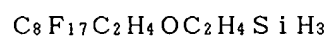
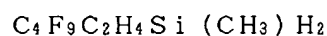
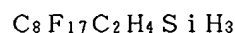
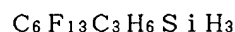
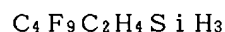
ある含フッ素有機ケイ素化合物は、表面張力、耐薬品性、撥水撥油性が(A)成分の含フッ素有機ケイ素化合物に比べて劣るためであり、またmが12をこえる含フッ素有機ケイ素化合物は、その取扱が困難となり、またその用途が限定されるためである。

【0010】また、(A)成分中の含フッ素有機基において、一般式：



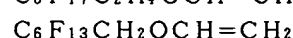
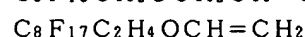
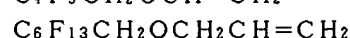
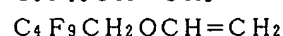
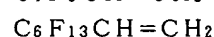
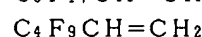
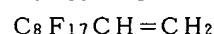
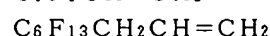
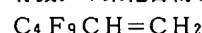
で表されるパーフルオロアルキル基の形状は特に限定されず、例えば、直鎖状、分岐状、一部分岐を有する直鎖状であり、好ましくは直鎖状である。

【0011】このような(A)成分の含フッ素有機ケイ素化合物として具体的には、下式で表される含フッ素有機ケイ素化合物が例示される。



【0012】(A)成分の形態は特に限定されず、例えば、室温で液状またはワック状である。(A)成分は、その取扱いが容易である一方、分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するため、その反応性が非常に大きいという特徴を有する。また、(A)成分は、反応性が大きいので、(A)成分中のケイ素原子結合水素原子の一部が加水分解反応および縮合反応したものも、本発明の目的を損なわない限り使用することができる。

【0013】このような(A)成分の製造方法は特に限定されず、例えば、(A)成分は、トリクロロシラン、トリプロモシラン、メチルジクロロシラン、エチルジクロロシラン、プロピルジクロロシラン、フェニルジクロロシラン、メチルジプロモシラン、エチルジプロモシラン、プロピルジプロモシラン、フェニルジプロモシラン等の有機ケイ素化合物と式：



## 4

等で表される含フッ素有機化合物を、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体等の白金系触媒の存在下で付加反応させて、次いでこの付加反応生成物を、水素化リチウムアルミニウム、水素化ナトリウムアルミニウム、水素化リチウム、 $Al(BH_4)_3$ 、ジヒドロビス(メトキシエトキシ)アルミン酸ナトリウム等の還元剤により還元することにより調製することができる。

【0014】(B)縮合反応用触媒は本組成物の硬化を促進するための触媒であり、また基材表面に対する被膜の接着性を向上させるための成分であり、一般に縮合反応用触媒として公知の化合物を使用することができる。

(B)成分として具体的には、テトラ-n-ブチルチタネート等のテトラアルキルチタネート、ジアルキルチタネートの錯塩、オルガノシロキシチタネート、ジブチル錫アセテート、ジブチル錫ラウレート、ジブチル錫ジオクトエート、オクトエ酸第1錫、ナフテン酸第1錫、オレイン酸第1錫、イソ酪酸第1錫、リノール酸第1錫、ステアリン酸第1錫、ベンゾール酸第1錫、ナフトエ酸第1錫、ラウリン酸第1錫、O-チム酸第1錫、 $\beta$ -ベンゾイルプロピオン酸第1錫、クロトン酸第1錫、トロバ酸第1錫、P-プロモ安息香酸第1錫、パルミトオレイン酸第1錫、桂皮酸第1錫、及びフェニル酢酸の第1錫塩等のカルボン酸の錫塩およびこれらカルボン酸の鉄塩、マンガン塩もしくはコバルト塩が例示される。

【0015】本発明の組成物において、(B)成分の配合量は触媒量であり、特に限定されないが、特に、(A)成分100重量部に対して、0.01~20重量部の範囲であることが好ましい。これは、(B)成分の配合量が、(A)成分100重量部に対して0.01重量部未満であると、組成物の硬化性が徐々に低下するためであり、またこれが20重量部をこえると被膜の強度が徐々に低下するようになるためである。

【0016】本発明の組成物は(A)成分および(B)成分を均一に配合することにより調製することができる。また、本発明の組成物を使用するにあたり、これを有機溶液型または水性エマルジョン型として用いることができる。本発明の組成物を有機溶液型として用いるためには、任意の成分として、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒等の有機溶剤を配合することができる。また、本発明の組成物を水性エマルジョン型として用いるためには、任意の成分として、水の他に各種の界面活性剤を配合することができる。

【0017】本発明の組成物を適用することができる基材は特に限定されず、例えば、シリカ微粉末、酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末、酸化鉄、酸化亜鉛、炭

5

酸カルシウム、炭酸ジルコニウム、炭酸亜鉛等の無機質粉末；ポリエステル樹脂粉末、ポリカーボネート樹脂粉末、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂粉末、メタクリル樹脂粉末、ナイロン樹脂粉末、フッ素樹脂粉末、シリコーン樹脂粉末等の有機樹脂粉末；ソーダガラス、熱線反射ガラス、自動車用ガラス、船舶用ガラス、航空機用ガラス等のガラス板；銅、鉄、ステンレススチール、アルミニウム、亜鉛等の金属板；上質紙、藁半紙等の紙；ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂等の合成樹脂フィルム、布、ラミ

ック、プラスチック、紙、天然繊維、合成繊維、繊維、布が挙げられる。  
【0018】また、本発明の組成物を用いて基材表面を処理する方法は特に限定されず、例えば、ディップ、スプレー塗布、刷毛塗りが挙げられ、この組成物を基材表面に均一に塗布後は、用いた有機溶媒もしくは水を常温もしくは加熱下で除去し、次いで、常温もしくは加熱下でこの組成物を硬化させることにより、基材表面に撥水性、撥油性および防汚性を有する被膜を形成することができる。基材表面に被膜を形成する条件は特に限定されず、例えば、50～150℃の加熱温度で、20秒～3時間加熱することが好ましい。

【0019】このようにして得られた被膜は、その表面張力が低く、優れた撥水性、撥油性および防汚性を有する。また、本発明の組成物は、これにより天然繊維や合成繊維を処理した場合には、撥水性、撥油性および防汚性の持続性が優れ、かつ処理された繊維は柔軟性が優れるという特徴を有する。

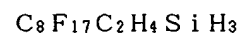
【0020】

【実施例】本発明の表面処理組成物を実施例により詳細に説明する。接触角は、室温（22℃）において、協和界面化学株式会社製接触角計を用いて、液滴法により測定した。被膜上の5箇所の接触角の平均をこの被膜の接触角として求めた。

【0021】

【実施例1】

式：



で表される2-（パーフルオロオクチル）エチルシラン10g、ジブチル錫ジアセテート0.02gおよびトル

6

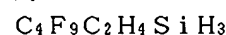
エン100gを均一に混合して本発明の表面処理組成物を調製した。この組成物を平滑なガラス板上に均一に塗布し、これを室温で1時間風乾した。その後、これを150℃で1時間加熱して、ガラス板上に被膜を形成した。この被膜の接触角を測定した。その結果、水に対する接触角は120°であり、ヘキサデカンに対する接触角は70°であった。

【0022】この組成物に、ポリエステル加工糸100%用いた布地を10秒間浸せきした後、この布地のケイ素の付着量が0.4%になるように絞った後、室温で風乾した。その後、この布地を150℃で3分間加熱して、布地表面に被膜を形成した。この布地に水およびサラダ油を滴下したところ、これらのはじきが極めて良好であり、さらに布地の柔軟性も良好であることが確認された。

【0023】

【実施例2】

式：



で表される2-（パーフルオロプロチル）エチルシラン10g、ジブチル錫ジアセテート0.02gおよびヘキサ

ン100gを均一に混合して本発明の表面処理組成物を調製した。この組成物を平滑なガラス板上に均一に塗布し、これを室温で1時間風乾した。その後、これを150℃で1時間加熱して、ガラス板上に被膜を形成した。この被膜の接触角を実施例1と同様にして測定した。その結果、水に対する接触角は118°であり、ヘキサデカンに対する接触角は69°であった。

【0024】この組成物に、ポリエステル加工糸100%用いた布地を10秒間浸せきした後、この布地のケイ素の付着量が0.4%になるように絞った後、室温で風乾した。その後、この布地を150℃で3分間加熱して、布地表面に被膜を形成した。この布地に水およびサラダ油を滴下したところ、これらのはじきが極めて良好であり、さらに布地の柔軟性も良好であることが確認された。

【0025】

【発明の効果】本発明の表面処理組成物は、基材表面で速やかに硬化して、基材表面に優れた撥水性、撥油性および防汚性を有する被膜を形成することができるという特徴を有する。